

10/03/1999

Europäisches
PatentamtEuropean
Patent OfficeOffice européen
des brevets

REC'D 15 AUG 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

EP 00/06420

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

EJ KV

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99810631.4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 26/04/00
LA HAYE, LE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Eur päisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: **99810631.4**
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: **14/07/99**
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Metallkomplexe von tripodalen Liganden

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat: State: Pays:	Tag: Date: Date:	Aktenzeichen: File no. Numéro de dépôt:
---------------------------	------------------------	---

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C11D3/395, C1103/16, C07C251/24

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/B/E/C/H/C/Y/D/E/D/K/E/S/F/I/F/R/G/B/G/R/I/E/I/T/L/I/L/U/M/C/N/L/P/T/S/E
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Metallkomplexe von tripodalen Liganden

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Metallkomplexen von tripodalen Liganden, ausgehend von Tris(2-aminoethyl)amin, als Katalysatoren, die die Wirkung von Persauerstoffverbindungen in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsverfahren verstärken. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die in derartigen Verfahren eingesetzten Mittel, enthaltend die Metallkomplexe und Persauerstoffverbindungen, sowie die neuen Metallkomplexe und Liganden sowie Verfahren zu deren Herstellung.

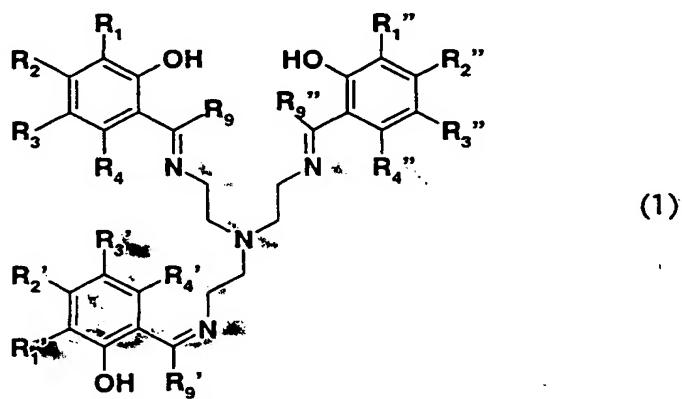
Es ist bereits bekannt, dass manche Mangankomplexe, vor allem solche vom Salentyp, geeignete Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen, insbesondere im Rahmen eines Waschprozesses sind. Außerdem ist schon beschrieben, dass gewisse andere Mangankomplexe ausgeprägte Bleichwirkung auf Schmutz und Farbstoffe in Waschflotten besitzen. Trotzdem besteht noch Bedarf nach weiteren Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder mit breiterem Anwendungsbereich, wobei bei der Anwendung auf Textilmaterial keine nennenswerte Faser- und Farbstoffsädigung auftreten darf.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Metallkomplexe von tripodalen Liganden, die man durch Umsatz von Tris(2-aminoethyl)amin mit Aldehyden oder Ketonen erhalten kann, als Katalysatoren die geforderten Bedingungen weitgehend erfüllen. Sie verstärken die Wirkung von Persauerstoffverbindungen auf den verschiedensten Anwendungsbereichen in höherem Masse, ohne dass Faser- und Farbstoffsädigung auftritt. Überraschenderweise tritt die verstärkte Wirkung bei folgenden Anwendungen auf, wenn man die Metallkomplexe derartiger Liganden in wässriger Lösung zusammen mit Persauerstoffverbindungen einsetzt:

- a) Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial im Rahmen eines Waschprozesses,
- b) Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen beim Waschen von Textilmaterial,
- c) Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr oder Glas,

- d) Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Kacheln oder Fliesen, vor allem zur Entfernen von Flecken, die durch Einwirkung von Schimmelpilzen entstanden sind ("mold stains"), und
- e) Verwendung von Wasch- und Reinigungslösungen, die eine antibakterielle Wirkung zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel



worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R''_1, R''_2, R''_3$ und R''_4 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR_s oder $COOR_s$, worin R_s Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C_1 - C_8 -alkyl, NHR_6 , NR_6R_7 , $N^+R_6R_7R_{10}$ oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl- R_8 bedeuten, worin R_8 ein Rest OR_s , $COOR_s$, NH_2 , NHR_6 , NR_6R_7 , oder $N^+R_6R_7R_{10}$ ist, worin R_6 , R_7 und R_{10} gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R'_1, R'_2 und R'_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl oder Aryl bedeuten, als Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Mn(III)- und Fe(III)-Komplexen, enthaltend einen Liganden der obenstehenden Formel (1), insbesondere von solchen Mn(III)- und Fe(III)-Komplexen, die einen Liganden der obenstehenden Formel (1) und Metall im molaren Verhältnis 1:1 enthalten.

Halogen bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

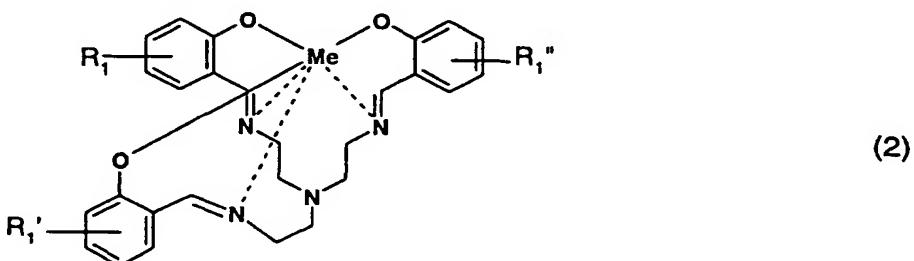
Bei den Alkylresten handelt es sich insbesondere um solche mit 1 bis 4 C-Atomen, vor allem um die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Falls R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden, so handelt es sich vor allem um einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring. Der Piperazinring kann am nicht mit dem Phenyl- bzw. Alkylrest verbundenen N-Atom substituiert sein, z. B. durch Alkyl.

Aryl bedeutet z. B. Naphthyl oder vor allem Phenyl.

R₉, R_{9'} und R_{9''} bedeuten vorzugsweise unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und insbesondere je Wasserstoff.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung der 1:1-Me(III)-Komplexe der Formel



worin Me Mn oder Fe, R₁, R_{1'} und R_{1''} unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, Hydroxy, Nitro, NHR₆, NR₆R, oder -N R₅R₆R, bedeuten, worin R₅, R₆ und R₇

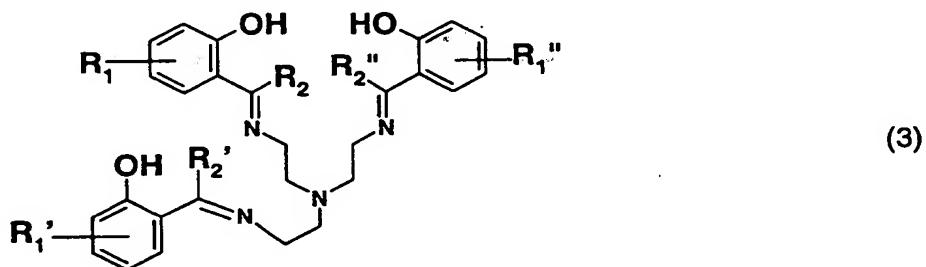
unabhängig voneinander je C₁-C₄-alkyl bedeuten, als Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen.

Me in der Formel (2) bedeutet vorzugsweise Mangan.

Bevorzugt finden die Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), Verwendung in wässriger Lösung zusammen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial oder zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr oder Glas.

Die Liganden der Formel (1) eignen sich auch in der nichtkomplexierten Form als Katalysatoren in wässriger Lösung zusammen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial.

Vorzugsweise setzt man dabei die Liganden der Formel

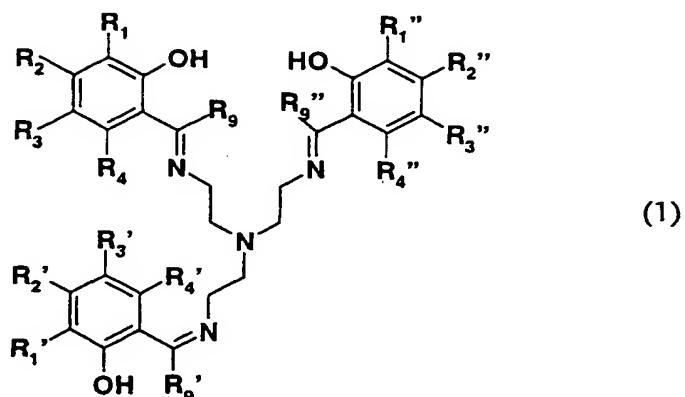


ein, worin

R₁, R_{1'} und R_{1''} unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, Hydroxy, Nitro, NHR₅, NR₆R, oder N⁺R₃R₆R, bedeuten, worin R₅, R₆ und R, unabhängig voneinander je C₁-C₄-alkyl bedeuten, und R₂, R_{2'} und R_{2''} unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₆-alkyl oder Aryl bedeuten.,

Einzelne Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), sind bereits bekannt, z. B. aus S. Chandra, P. Chakraborty, A. Charkaravorty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1993), 6, 863.

Neu sind die Mangan(III)- und Eisen(III)-Komplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel



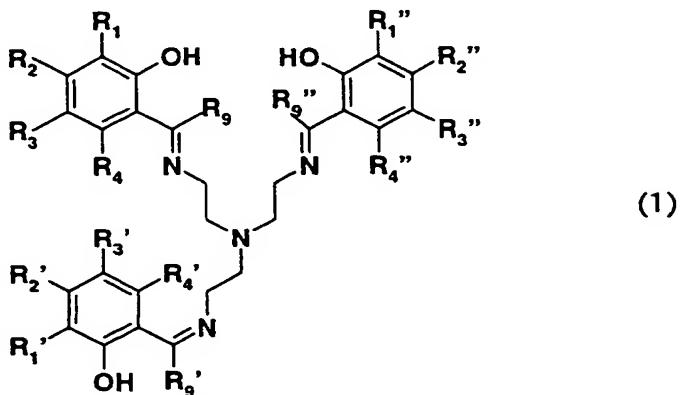
worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'', R_2'', R_3''$ und R_4'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR_s oder $COOR_s$, worin R_s Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_4$ -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl, NHR_6 , NR_6R_7 , $N^+R_6R_7R_{10}$ oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl- R_8 bedeuten, worin R_8 ein Rest OR_s , $COOR_s$, NH_2 , NHR_6 , NR_6R , oder $N^+R_6R_7R_{10}$ ist, worin R_6 , R_7 und R_{10} gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R_s , R_9' und R_9'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl oder Aryl bedeuten, mit der Bedingung, dass bei den Mangan(III)-Komplexen mindestens einer von den Substituenten $R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'', R_2'', R_3'', R_4'', R_9'$ und R_9'' eine andere Bedeutung als Wasserstoff besitzt und dass mindestens einer von den Substituenten R_3, R_3' und R_3'' eine andere Bedeutung als Chlor besitzt, wenn die Substituenten $R_1, R_2, R_4, R_1', R_2', R_4', R_1'', R_2'', R_4'', R_9, R_9'$ und R_9'' alle Wasserstoff bedeuten.

Diese Mangan(III)- und Eisen(III)-Komplex stellen ein n weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Man erhält sie auf an sich bekannte Art und Weise, indem man einen Liganden der Formel (1) mit einer Mangan- oder Eisen-Verbindung zum entsprechenden

Metallkomplex umsetzt. Solche Herstellungsverfahren sind beispielsweise in den US-Patenten 5,281,578 und 4,066,459 beschrieben.

Ebenfalls neu sind die Liganden der Formel



worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'', R_2'', R_3''$ und R_4'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR_s oder $COOR_s$, worin R_s Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C_1 - C_8 -alkyl, NHR_6 , NR_6R_7 , $N^{\oplus}R_6R_7R_{10}$ oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl- R_8 bedeuten, worin R_8 ein Rest OR_s , $COOR_s$, NH_2 , NHR_6 , NR_6R_7 oder $N^{\oplus}R_6R_7R_{10}$ ist, worin R_6 , R_7 und R_{10} gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R_9 , R_9' und R_9'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl oder Aryl bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens einer von den Substituenten $R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'', R_2'', R_3'', R_4'', R_9, R_9'$ und R_9'' eine andere Bedeutung als Wasserstoff besitzt und dass mindestens einer von den Substituenten R_3, R_3' und R_3'' eine andere Bedeutung als Chlor besitzt, wenn die Substituenten $R_1, R_2, R_4, R_1', R_2', R_4', R_1'', R_2'', R_4'', R_9, R_9'$ und R_9'' alle Wasserstoff bedeuten.

Diese Liganden stellen ebenfalls einen Erfindungsgegenstand dar. Man erhält sie auf an sich bekannte Art und Weise, z. B., indem man Tris-(2-aminoethyl)amin mit 3 Mol eines ggf substituierten Salicylaldehyds umsetzt. Führt man die Umsetzung stufenweise mit drei verschiedenen Salicylaldehyden durch oder setzt man dabei Mischungen aus zwei oder drei

verschiedenen Salicylaldehyden ein, so erhält man Liganden der Formel (1), bei denen die drei aromatischen Ringe unterschiedlich substituiert sind.

Die Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1) finden Verwendung als Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen, z. B. zum Bleichen von Textilmaterial, ohne dabei nennenswerten Schaden an Fasern und Färbungen zu verursachen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch- und Reinigungsverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man der Flotte, die ein peroxidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel enthält, 0,1 - 200 µmol pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), zusetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,5 bis 150, vorzugsweise 1,5 bis 75, insbesondere 7,5 bis 40 mg, pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Metallkomplexe, enthaltend einen tipodalen Liganden der Formel (1), zusetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Waschmittel, enthaltend

- I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,005 - 2 %, vorzugsweise 0,02 - 1 %, insbesondere 0,1 - 0,5 % E) eines Metallkomplexes, enthaltend einen tripodalen Liganden der vorstehend definierten Formel (1), wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

Das Waschmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew. % Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

Vorzugsweise liegt das Waschmittel jedoch als Pulver oder Granulat vor.

Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlämmung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt.

Man kann auch die Komponente E) zu einer wässrigen Anschlämmung, enthaltend die Komponenten A); B); und C); zugeben, danach sprühtrocknen und dann die Komponente D) mit der trockenen Masse vermischen.

Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlämmung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlämmung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein.

Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest.

Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel R-CO-N(R¹)-CH₂COOM¹, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 -18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R¹ C₁-C₄-alkyl und M¹ ein Alkalimetall bedeutet.

Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel NaHSi_tO_{2t+1}.pH₂O oder Na₂Si_tO_{2t+1}.pH₂O, worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymeren mit Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch die enantiomerenreine S,S-Form.

Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphos-

- 10

phonsäure), Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschtemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95 °C bleichen.

Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxy-capronsäure, Peroxybenzoësäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxynonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

Die Zugabe der Peroxide zu dem Waschmittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schneckendosiersystems und/oder eines Fliessbettmischers.

Die Waschmittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

Ferner können die Waschmittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregula-

toren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile müssen selbstverständlich stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschflotte befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone oder Polyvinylpyridin-N-oxide, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch sog. Perborat-Aktivatoren, wie z.B. TAED, TAGU oder SNOBS, enthalten. Bevorzugt ist TAED, das vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt wird.

Überraschenderweise haben die Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), ausserdem eine deutlich verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen, die sich an harten Oberflächen befinden. Werden diese Komplexe in katalytischen Mengen zu einem Geschirrspülmittel gegeben, das eine Persauerstoff-verbindung und gegebenenfalls TAED (N,N,N',N'-Tetraacetylenthylendiamin) enthält, so werden Teeanschmutzungen an Porzellan bei 45° C in der Geschirrspülmaschine weitgehend entfernt. Dies gilt auch bei Verwendung von Hartwasser, wo bekanntlich die Entfernung von Teebelag schwieriger zu erreichen ist als in Weichwasser.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr:

Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die einen der oben beschriebenen Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), als Bleichkatalysator enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

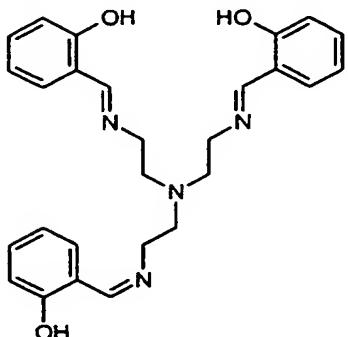
Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), eignen sich ausserdem hervorragend zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Kacheln oder Fliesen, vor allem zum Entfernen von Flecken, die durch Einwirkung von Schimmelpilzen entstanden sind ("mold stains"). Solche Flecken treten häufig insbesondere in den Fugen zwischen den Kacheln auf. Diese Fugen können z. B. aus zement- und/oder gipshaltigem Material bestehen oder aus Polymeren, wie z. B. Silikon.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind demgemäß die Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für Kacheln, Fliesen oder Fugen zwischen diesen sowie die dafür verwendeten Reinigungslösungen, enthaltend einen Metallkomplex, enthaltend einen Tripodalen Liganden der Formel (1) und ein Peroxid sowie ggf. weitere Zusätze wie z. B. Tenside.

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), besitzen ausserdem zusammen mit Persauerstoffverbindungen hervorragende antibakterielle Wirkung. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1) zur Abtötung von Bakterien oder zum Schutz vor Befall mit diesen stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

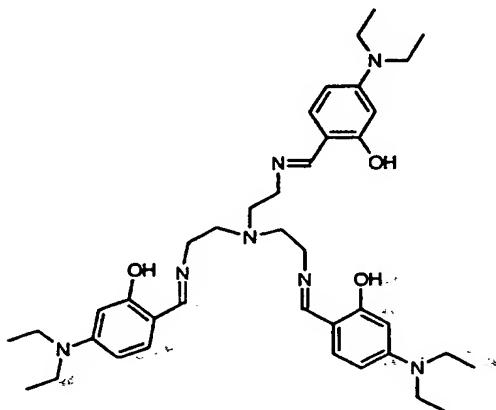
- 13

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Bei der Herstellung der Liganden arbeitet man zweckmässigerweise unter Argonatmosphäre.

Beispiel 1: N,N',N''-Tris-[salicylidienamino-ethyl]amin

Zu einer klaren Emulsion von 1.27 g (10.3 mmol) Salicylaldehyd in 90 ml destilliertem Wasser wird bei Raumtemperatur 527 µl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin zugetropft. Es entsteht eine gelbe, trübe Suspension, die 20 Stunden nachgerührt wird. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschränk bei 35°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Ausbeute 1.40 g (89 %), kanariengelber Feststoff.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 58.2, 60.3 (\text{NCH}_2), 119.1, 120.8, 134.1, 134.2$ (tert. Aryl-C), 168.4 (C=N), 120.9, 163.4 (quart. Aryl-C).

Beispiel 2: N,N',N''-Tris-[4-N-diethylamino-salicylidienamino-ethyl]amin

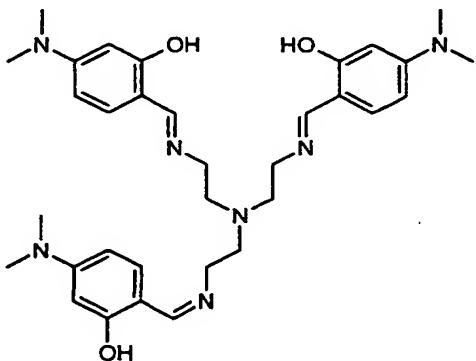
Die Synthese wird mit aktiviertem pulverisiertem Molsieb (3 Å) unter Argonatmosphäre durchgeführt. Dazu werden 10.0 g Molekularsieb gemahlen und unter Vakuum mit dem Bunsenbrenner 45 min ausgeheizt und im Argonstrom abkühlen gelassen.

In 90 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 10 g derart vorbehandeltes Molekularsieb und 2.03 g (10.3 mmol) 4-(N,N-Diethylamino)-2-hydroxy-benzaldehyd vorgelegt. Zu der entstandenen dunkelrot-beigen Suspension wird 527 µl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin zugetropft. Die Reaktionslösung wird 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt.

Ausbeute 2.34 g (102 %), beige-oranger Feststoff, enthält noch Ethanol.

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.9 (CH₂-CH₃), 44.5 (CH₂-CH₃), 54.5, 56.2 (N-CH₂), 98.6, 102.6, 134.2 (tert. Aryl-C), 108.3, 151.9, 169.0 (quart. Aryl-C), 164.1 (C=N).

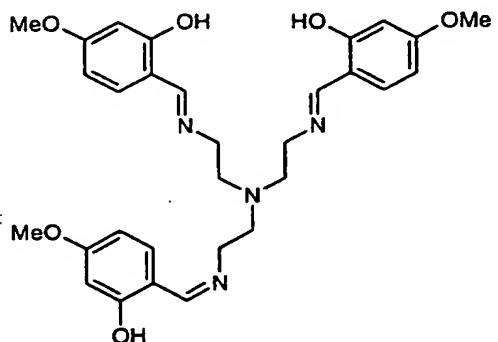
Beispiel 3: N,N',N"-Tris-[4-N-dimethylamino-salicylidienamino-ethyl]amin



Eine Suspension von 1.70 g (10.3 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)-2-hydroxy-benzaldehyd, 527 µl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin und 10 g aktiviertem pulverisiertem Molsieb (3 Å) in 90 ml abs. Toluol wird hergestellt, umgesetzt und aufgearbeitet wie im Beispiel 2 beschrieben.

Ausbeute: 1.86 g (93 %), braungelber Feststoff.

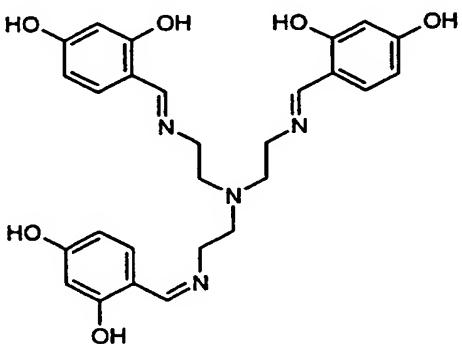
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 40.5 (N-CH₃), 55.5, 56.7 (N-CH₂), 99.8, 103.7, 134.0 (tert. Aryl-C), 109.2, 154.6, 168.2 (quart. Aryl-C), 164.7 (C=N).

Beispiel 4: N,N',N''-Tris-[4-methoxy-salicylidienamino-ethyl]amin

Eine Suspension von 1.60 g (10.3 mmol) 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd, 527 µl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin und 10 g Molsieb (3 Å) in 90 ml abs. Ethanol wird hergestellt, umgesetzt und aufgearbeitet wie im Beispiel 2 beschrieben.

Ausbeute: 1.68 g (83 %), rotbrauner Feststoff.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 55.7$ (OCH_3), 56.1, 56.3 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 101.7, 106.5, 133.8 (tert. Aryl-C), 112.3, 164.4, 167.7 (quart. Aryl-C); 165.4 ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Beispiel 5: N,N',N''-Tris-[4-hydroxy-salicylidienamino-ethyl]amin

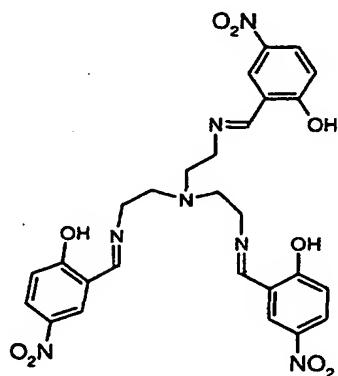
Eine Suspension von 1.452 g (10.3 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd in 90 ml 96 %igem Ethanol wird mit 527 µl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin analog Beispiel 2 umgesetzt. Die Reaktionslösung wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird

der gebildete Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1.54 g (89 %), gelboranger Feststoff.

^{13}C NMR (DMSO): $\delta = 54.9, 55.0$ (N-CH₂), 102.7, 106.5, 133.5 (tert. Aryl-C), 110.8, 162.1, 166.2 (quart. Aryl-C), 164.9 (C=N).

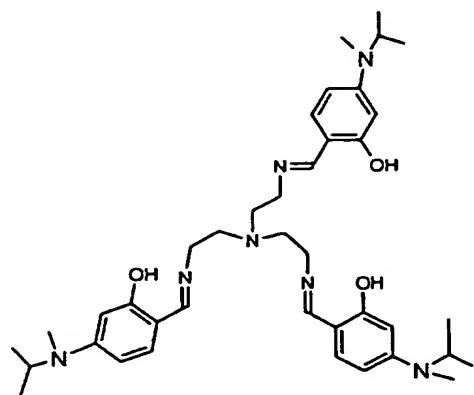
Beispiel 6: N,N',N''-Tris-[5-nitro-salicylidienamino-ethyl]amin



Zu einer Suspension von 1.775 g (10.3 mmol) 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd in 90 ml abs. Ethanol wird 527 μl (3.42 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin zugetropft. Nach achtständigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt wie bei Beispiel 5 beschrieben abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 1.97 g (97 %), gelboranger Feststoff.

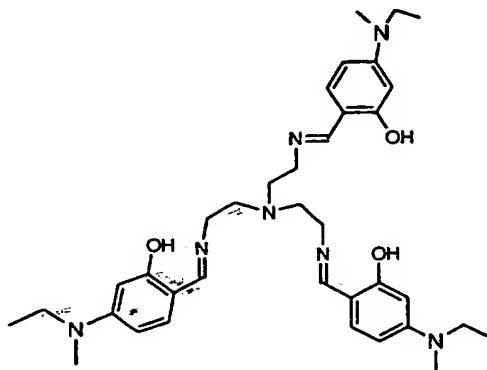
^{13}C NMR (DMSO): $\delta = 50.2, 52.9$ (N-CH₂), 122.3, 128.7, 133.5 (tert. Aryl-C.) 167.1 (C=N), 113.3, 132.2, 177.3 (quart. Aryl-C.).

Beispiel 7: N,N',N''-Tris-[(4-N-methyl-N-isopropylamino)-salicylidienamino-ethyl]amin

Zu einer Lösung von 0.3 g (1.55 mmol) 4-(N-Isopropyl-N-methylamino)-2-hydroxybenzaldehyd in 14 ml abs. Ethanol tropft man bei Raumtemperatur 79.6 µl (0.52 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin. Die entstandene Reaktionslösung wird 8 Stunden gerührt, eingeengt und bei 40 °C im Hochvakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute 352 mg (101%). rotbrauner Feststoff, enthält noch Ethanol.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 21.3$ ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (NCH_3), 49.9 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 56.5, 57.9 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 101.3, 105.0, 135.4 (tert: Aryl-C), 110.3, 155.5, 169.9 (quart: C), 165.8 (C=N).

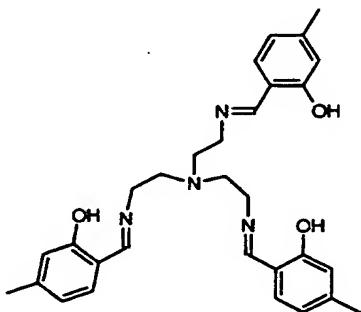
Beispiel 8: N,N',N''-Tris-[(4-N-methyl-N-ethylamino)-salicylidienamino-ethyl]amin

Zu einer Lösung von 0.3 g (1.55 mmol) (1.67 mmol) 4-(N-Ethyl-N-methylamino)-2-hydroxybenzaldehyd in 15 ml abs. Ethanol tropft man bei Raumtemperatur 85.6 µl (0.56 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin. Die entstandene Reaktionslösung wird 2 Stunden bei 50 °C und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 7 beschrieben.

Ausbeute: 310 mg (89 %), rotoranges Harz.

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 10.6 (NCH₂CH₃), 36.3 (NCH₃), 45.3 (NCH₂CH₃), 53.5, 55.0 (NCH₂), 98.0, 101.7, 132.7 (tert. Aryl-C), 107.3, 151.8, 167.4 (quart. Aryl-C); 162.9 (C=N).

Beispiel 9: N,N',N''-Tris-[4-methyl-salicylidienamino-ethyl]amin

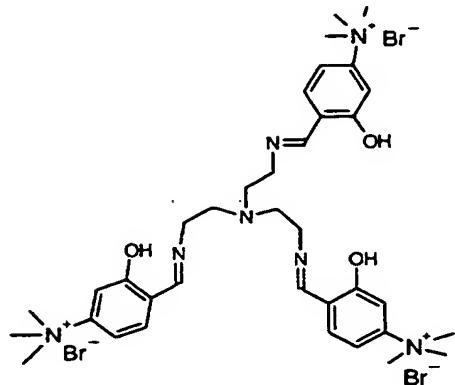


Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 7, ausgehend von einer Reaktionslösung von 0.3 g (2.20 mmol) 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd und 112.8 µl (0.73 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin in 20 ml abs. Ethanol.

Ausbeute: 383 mg (105 %), gelber Feststoff, enthält noch Ethanol.

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 22.2 (CH₃), 56.3, 58.2 (NCH₂), 117.6, 119.9, 132.1 (tert. Aryl-C), 116.7, 143.2, 161.8 (quart. Aryl-C), 166.2 (C=N).

Beispiel 10: N,N',N''-Tris-[4-methylammonium-salicylidienamino-ethyl]amin trihydrobromid

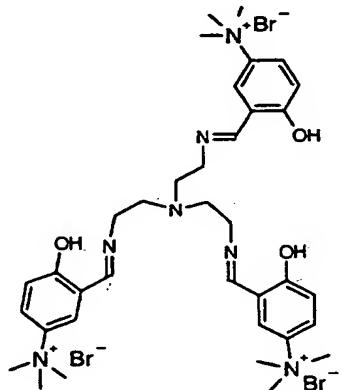


Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 7 beschrieben, ausgehend von einer Reaktionslösung aus 0.3 g (1.15 mmol) 4-Formyl-3-hydroxyphenyltrimethylammoniumbromid (Synthesevorschrift: M. Ando, S. Emoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42-(9) 2624 (1969) in 10 ml abs. Ethanol und 59.0 µl (0.38 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin.

Ausbeute: 307 mg (93 %), gelber Feststoff:^{*}

¹³C NMR (DMSO): δ = 54.3, 54.8 (NCH₂), 56.0 (-N⁺-(CH₂)₃), 108.3, 110.3, 133.3 (tert. Aryl-C), 118.1, 125.3, 150.3 (quart. Aryl-C), 165.0 (C=N).

Beispiel 11: N,N',N''-Tris-[5-trimethylammonium-salicylidienamino-ethyl]amin trihydrobromid

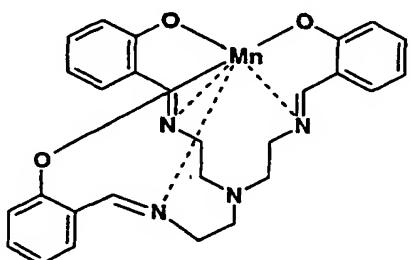


Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 7 beschrieben, ausgehend von einer Reaktionslösung aus 0.3 g (1.15 mmol) 3-Formyl-4-hydroxyphenyltrimethylammonium-bromid [Synthesevorschrift: M. Ando, S. Emoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42 (9) 2624 (1969)] in 10 ml abs. Ethanol und 59.0 µl (0.38 mmol) Tris-(2-aminoethyl)-amin.

Ausbeute: 320 mg (97 %), oranger Feststoff.

^{13}C NMR (DMSO-d₆): $\delta = 54.3, 55.4 (\text{NCH}_2), 56.4 (\text{N}^+(\text{CH}_3)_3), 119.0, 123.1, 124.6$ (tert. Aryl-C), 117.4, 136.5, 164.0, 164.8 (quart. Aryl-C), 164.5 (C=N).

Beispiel 12: Synthese des unsubstituierten Mangan(III)-komplexes



Die Synthese des 1:1 Mangankomplexes erfolgt mit 1.50 g (5.6 mmol) Mangan(III)-acetat-dihydrat, ausgehend von 2.43 g (5.3 mmol) N,N',N''-Tris-[salicylideneamino-ethyl]amin aus Beispiel 1 nach der Literaturvorschrift von A. Chakravorty et al. [S.K. Chandra, P. Chakraborty und A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 863].

Ausbeute: 2.40 g (89 %), grün-olives Pulver.

Elementaranalyse für C₂₇H₂₇MnN₄O₃ * CH₃OH (542.52)

B r. 62.00 H 5.76 Mn 10.13 N 10.33

Gef. 62.85 H 5.54 Mn 10.4 N 10.63

Alternativ wird der Mangan(III)-komplex, ausgehend von 8.00 g (17.4 mmol) N,N',N''-Tris-[salicylideneamino-ethyl]amin mit 6.41 g (26.2 mmol) Mangan(II)-acetat-tetrahydrat und nachfolgender Oxidation nach der Literaturvorschrift von R. Mukherjee et al. synthetisiert.

[K. Ramesh, D. Bhuniya und R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 2917].

Ausbeute: 7.28 g (76 %).

Die hergestellten Mangan(III)komplexe weisen im DTI-Screening eine hervorragende Wirkung auf (s. Applikationsbeispiele, Tabelle 1).

Applikationsbeispiele:

Beispiel 13: Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Katalysatoren wird die DTI-Wirksamkeit bestimmt. Die DTI (Dye transfer inhibition/ Farbstofftransferverhinderung)-Wirksamkeit a ist als folgender Prozentsatz definiert.

$$a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$$

wobei $Y(W)$, $Y(A)$ und $Y(E)$ die CIE-Helligkeiten des weissen Materials, des ohne Katalysatorzusatz behandelten Materials und des mit Katalysatorzusatz behandelten Materials in dieser Reihenfolge bedeuten. $a=0$ charakterisiert ein vollständig nutzloses Produkt, dessen Zusatz zur Wäschlauge dem Farbstofftransfer freien Lauf lässt. $a=100\%$ dagegen entspricht einem perfekten Katalysator, der die Anfärbung des Weissmaterials vollständig unterbindet.

Zur Ermittlung der Prüfdaten wird das folgende Testsystem verwendet: 7,5 g weisse Baumwolle werden in 80ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält das Standardwaschmittel ECE phosphatfrei (456 IEC) EMPA, Schweiz, in einer Konzentration von 7,5g/l, 8,6 mmol/l H_2O_2 und eine Lösung des Testfarbstoffes. Der Waschprozess findet in einem Becher in einem LINITEST-Apparat während 30 Min. bei 40°C statt.
Kommerziell erhältliches Direkt Braun 172 (Farbstoff 1) mit 10 mg/l der 250%-Formulierung oder Reaktiv Blau 238 (Farbstoff 2) mit 6 mg/l der 100%-Formulierung wurden als Testfarbstoffe eingesetzt. Die Reflexionsspektren der Muster wurden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert.

Die Tabelle 1 zeigt die DTI-Effekte $a(\%)$ von 1:1 Mangankomplexen von den Liganden aus den Beispielen 1-11 sowie vom Mangankomplex aus Beispiel 12..

Die Synthese der Mangankomplexe erfolgt entweder wie im Beispiel 12 beschrieben oder *in situ* durch Zugabe des entsprechenden Mangan(III)-Salzes in ethanolischer Lösung. Die Einsatzkonzentration der Komplexe ist immer 20 µmol/l Waschflotte. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die aufgeführten Katalysatoren sehr wirksame DTI-Katalysatoren sind.

Tabelle 1

Mangankomplex des Liganden aus Beispiel	DTI-Effekt a(%)	
	Farbstoff 1	Farbstoff 2
1 (nach dem <i>in situ</i> Verfahren)	91	96
2	78	73
3	85	80
4	83	67
5	78	27
6	70	80
7	84	83
8	85	81
9	87	94
10	90	96
11	86	94
12 (isolierter Mangankomplex des Liganden aus Beispiel 1)	99	95

Beispiel 14: Die Tabelle 2 zeigt, dass der Mangankomplex des Liganden aus Beispiel 1 sehr wirksam das Wiederaufziehen von Farbstoffen verschiedener Klassen verhindert. Die

experimentellen Bedingungen sind im Beispiel 13 beschrieben. Die Einsatzkonzentration des Katalysators ist 10 µmol/l.

Tabelle 2

Testfarbstoff	Farbstoff-konzentration mg/l	DTI-Effekt [a (%)]
Direkt Braun 172 250%	10	79
Reaktiv Blau 238 100%	6	98
Reaktiv Schwarz 005 133%	12	54
Direkt Schwarz 022 400%	6	73
Reaktiv Blau 019 Spezial 100%	20	85
Säure Blau 113 180%	6	98
Dispers Violett 001 100%	6	79

Beispiel 15: Die erfindungsgemässen Liganden steigern die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid in Waschflossen signifikant. Die Bleichprüfungen werden wie folgt durchgeführt: 7,5 g weisses Baumwollgewebe und 2,5 g einer Teeanschmutzung auf Baumwollgewebe werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält das Standardwaschmittel ECE phosphatfrei (456 IEC) EMPA, Schweiz, in einer Konzentration von 7,5 g/l, Wasserstoffperoxide in einer Konzentration von 8,6 mmol/l und ggf. 100 µmol/l einen der erfindungsgemässen Liganden. Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 30 Minuten bei 40 °C statt. Zur Bewertung der Bleichergebnisse wird die durch die Behandlung hervorgerufene Helligkeitszunahme DY (Helligkeitsdifferenz gemäss CIE) der Anschmutzung verwendet. Die Tabelle 3 enthält die DY-Werte für die untersuchten Systeme.

Tabelle 3

DY nur mit H ₂ O ₂	DY mit H ₂ O ₂ und Ligand aus Beispiel 2	DY mit H ₂ O ₂ und Ligand aus Beispiel 3	DY mit H ₂ O ₂ und Ligand aus Beispiel 7	DY mit H ₂ O ₂ und Ligand aus Beispiel 8
18	21	22	21	22

Beispiel 16: Der Mangankomplex des Liganden aus Beispiel 1 weist eine akzeptable Schadenbilanz gegenüber gefärbtem Waschgut auf. Hinsichtlich Farbstoffschädigung wird selbst bei Verwendung von als sehr empfindlich bekannten Farbstoffen sogar ein geringerer Abbau als mit dem TAED aktivierten Bleichsystem beobachtet. Letzteres gilt im Bereich der Sauerstoffbleiche als Stand der Technik mit einer akzeptierten Schaden/Nutzen-Bilanz. Bei Einsatz wie vorstehend beschrieben, wird nach fünffacher Behandlung folgender prozentualer Farbstoffverlust festgestellt.

Tabelle 4

Testfärbung	Farbstoffverlust %	
	Katalysator 50µmol/l	TAED
Vat Braun 001	5	5
Reaktiv Braun 017	5	15
Reaktiv Rot 123	5	10
Direkt Blau 085	15	15
Vat Blau 004	0	5
Reaktiv Schwarz 005	15	25

Beispiel 17: Der Mangankomplex des Liganden aus Beispiel 1 weist hinsichtlich Faserschädigung an gefärbten Materialien eine ähnliche Bilanz auf als das zitierte TAED-System. Bei Einsatz wie

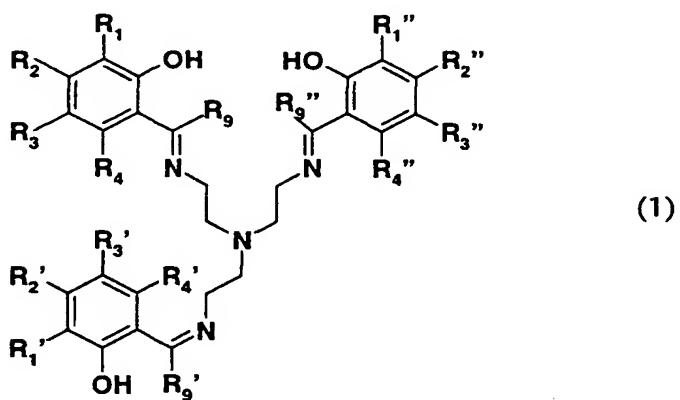
vorstehend beschrieben, wird nach fünffacher Behandlung folgende relative DP-Erniedrigung festgestellt.

Tabelle 5

Testfärbung	relative DP-Erniedrigung %	
	Katalysator 50µmol/l	TAED
Reaktiv Braun 017	15	15
Vat Braun 001	5	5
Reaktiv Rot 123	5	0
Direkt Blau 085	10	5
Vat Blau 004	5	0
Reaktiv Schwarz 005	5	5

Patentansprüche:

1. Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel

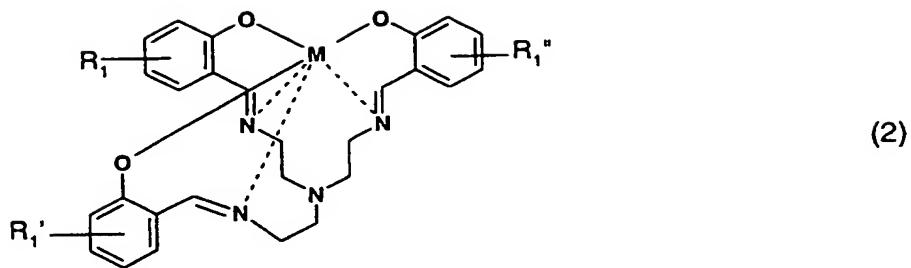


worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_1', R_2', R_3', R_4', R_1'', R_2'', R_3''$ und R_4'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR_s oder $COOR_s$, worin R_s Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C_1 - C_8 -alkyl, NHR_6 , NR_6R_7 , $N^+R_6R_7R_{10}$ oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl- R_8 bedeuten, worin R_8 ein Rest OR_s , $COOR_s$, NH_2 , NHR_6 , NR_6R , oder $N^+R_6R_7R_{10}$ ist, worin R_6 , R_7 und R_{10} gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R_9 , R_9' und R_9'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl oder Aryl bedeuten, als Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein Mn(III)- und Fe(III)-Komplex, enthaltend einen Liganden der obenstehenden Formel (1), ist, insbesondere ein Mn(III)- und Fe(III)-Komplex, der einen Liganden der obenstehenden Formel (1) und Metall im molaren Verhältnis 1:1 enthält.

3. Verwendung der 1:1-Metall(III)-Komplexe der Formel



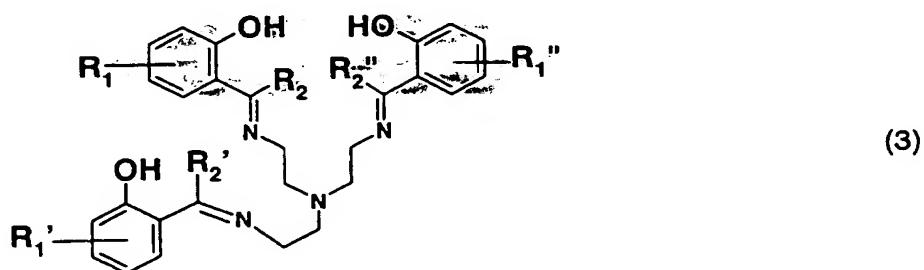
worin Me Mn oder Fe, R₁, R₁' und R₁" unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, Hydroxy, Nitro, NHR_s, NR_sR_t, oder -N⁺R_sR_tR_u bedeuten, worin R_s, R_t und R_u unabhängig voneinander je C₁-C₄-alkyl bedeuten, als Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen.

4. Verwendung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkomplex ein Mn(III)-Komplex ist.

5. Verwendung der Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), gemäss Anspruch 1 in wässriger Lösung zusammen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial oder zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr oder Glas.

6. Verwendung der tripodalen Liganden der Formel (1) gemäss Anspruch 1 in wässriger Lösung zusammen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial.

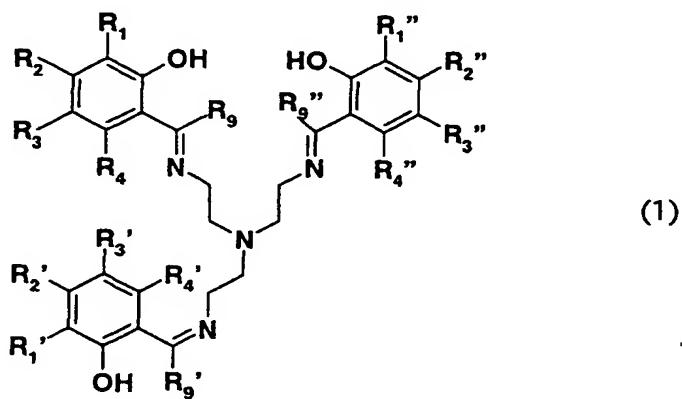
7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der tripodale Ligand der Formel



entspricht, worin

R_1 , R_1' und R_1'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, Hydroxy, Nitro, NHR_6 , NR_6R_7 oder $N^{\oplus}R_6R_7R_8$ bedeuten, worin R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander je C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, und R_2 , R_2' und R_2'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl oder Aryl bedeuten.,.

8. Mangan(III)- und Eisen(III)-Komplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel

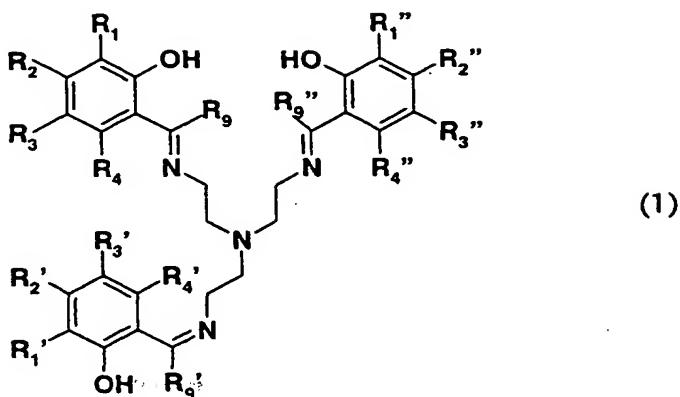


worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR_5 oder $COOR_5$, worin R_5 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C_1 - C_8 -alkyl, NHR_6 , NR_6R_7 , $N^{\oplus}R_6R_7R_{10}$ oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl- R_8 bedeuten, worin R_8 ein Rest OR_5 , $COOR_5$, NH_2 , NHR_6 , NR_6R_7 oder $N^{\oplus}R_6R_7R_{10}$ ist, worin R_6 , R_7 und R_{10} gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R_9 , R_9' und R_9'' unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl oder Aryl bedeuten, mit der Bedingung, dass bei den Mangan(III)-Komplexen mindestens einer von den Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_1'' , R_2'' , R_3'' , R_4'' , R_9 , R_9' und R_9'' eine andere Bedeutung als Wasserstoff besitzt und dass mindestens einer von den Substituenten R_3 , R_3' und R_3'' eine andere Bedeutung als

Chlor besitzt, wenn die Substituenten R₁, R₂, R₄, R_{1'}, R_{2'}, R_{4'}, R_{1''}, R_{2''}, R_{4''}, R₉, R_{9'} und R_{9''} alle Wasserstoff bedeuten.

9. Liganden der Formel



worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R_{1'}, R_{2'}, R_{3'}, R_{4'}, R_{1''}, R_{2''}, R_{3''} und R_{4''} unabhängig voneinander je Wasserstoff, Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅, worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C₁-C₈-alkyl, NHR₆, NR₆R₇, N⁺R₆R₇R₁₀ oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl-R₈ bedeuten, worin R₈ ein Rest OR₅, COOR₅, NH₂, NHR₆, NR₆R₇ oder N⁺R₆R₇R₁₀ ist, worin R₆, R₇ und R₁₀ gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten oder worin R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und worin R₉, R_{9'} und R_{9''} unabhängig voneinander je Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl oder Aryl bedeuten, mit der Bedingung, dass mindestens einer von den Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, R_{1'}, R_{2'}, R_{3'}, R_{4'}, R_{1''}, R_{2''}, R_{3''}, R_{4''}, R₉, R_{9'} und R_{9''} eine andere Bedeutung als Wasserstoff besitzt und dass mindestens einer von den Substituenten R₃, R_{3'} und R_{3''} eine andere Bedeutung als Chlor besitzt; wenn die Substituenten R₁, R₂, R₄, R_{1'}, R_{2'}, R_{4'}, R_{1''}, R_{2''}, R_{4''}, R₉, R_{9'} und R_{9''} alle Wasserstoff bedeuten.

10. Wasch- und Reinigungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man der Flotte, die ein peroxidhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel enthält, 0,1 - 200 µmol pro Liter Waschflotte

einer oder mehrerer Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), zusetzt.

11. Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte, dadurch gekennzeichnet, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,5 bis 150, vorzugsweise 1,5 bis 75, insbesondere 7,5 bis 40 mg, pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Metallkomplexe, enthaltend einen Tripodalen Liganden der Formel (1), zusetzt.

12. Waschmittel, enthaltend

- I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,005 - 2 %, vorzugsweise 0,02 - 1 %, insbesondere 0,1 - 0,5 % E) eines Metallkomplexes, enthaltend einen tripodalen Liganden der vorstehend definierten Formel (1), wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

13. Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1), als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr.

14. Reinigungsmittel für harte Oberflächen insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Metallkomplex, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1) gemäss Anspruch 1, als Bleichkatalysator enthalten.

15. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines Reinigungsmittels gemäss Anspruch 14.

16. Verwendung von Metallkomplexen, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1) gemäss Anspruch 1, als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für Kacheln, Fliesen oder Fugen zwischen diesen.

17. Die Verwendung der Metallkomplexe, enthaltend einen tripodalen Liganden der Formel (1) gemäss Anspruch 1, zur Abtötung von Bakterien oder zum Schutz vor Befall mit diesen.

- 33

Zusammenfassung

Es werden neue Metallkomplexe von tripodalen Liganden und deren Verwendung als Katalysatoren beschrieben, die die Wirkung von Persauerstoffverbindungen in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsverfahren verstärken.

THIS PAGE BLANK (USPTO)